

U.S. 3,512,466, Jun. 24, 1938, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL WITH IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., G03C 033; G03C 7*26

U.S.-151246

L3: 2 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE:To improve the lightfastness of a magenta dye image by using at least one kind of specified magenta coupler and at least one kind of specified compd.

CONSTITUTION:At lest one kind of magenta coupler represented by formula I and at least one kind of compd. represented by formula II are used. In the formula I, Z is a group of nonmetallic atoms required to form a hetero ring contg. N, the ring may have a substituent, X is H or a group releasable by a reaction with the oxidized product of a color developing agent and R is H or a substituent. In the formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic group or a residue of a cross-linked hydrocarbon compd., R.sub.2 is a substituent, m=3.approx.6 and n=0.approx.3. A silver halide photographic sensitive material with remarkably improved lightfastness of a magenta dye image is obtd.

U.S.-151246

L3: 2 of 14

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-151946

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月24日

G 03 C 7/38
7/26

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭61-299335

⑯ 出 願 昭61(1986)12月16日

⑰ 発 明 者 杉 田 修 一 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者 仲 川 敏 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者 国 枝 直 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

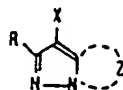
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良された
ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-1] で表されるマゼンタカラーの少なくとも1つ及び下記一般式 [1] で表される化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 [M-1]

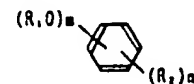


(式中、Zは含窒素複素環を形成するために必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

又Rは水素原子又は置換基を表す。)

一般式 [1]



(式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、又は有機炭化水素化合物残基を表し、R₂は置換基を表し、nは3-6であり、mは0-3である。各R₁は同じでも異なってもよく、nが2以上のとき各R₁は同じでも異なってもよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は形成される色素画像が光に対して安定なハロゲン化銀写真感光材料に関する。

(発明の背景)

後述の一般式 [M-1] で表されるマゼンタカラーから得られる色素は、剛吸収が少ないという点で良好なものの光堅牢性がまだ充分とはいえない。

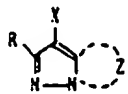
(発明が解決しようとする問題点)

上記のごとき問題点に対して、本発明の目的はマゼンタ色素画像の光に対する堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の目的はハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式〔M-1〕で表されるマゼンタカブラーの少なくとも1つ及び下記一般式〔I〕で表される化合物の少なくとも1つを含有させる事によって達成しうる事を見いだした。

一般式〔M-1〕



式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

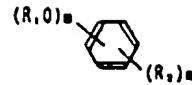
又Rは水素原子又は置換基を表す。

Rの表す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで表されるアルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

一般式〔I〕

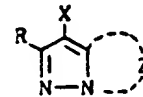


式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、又は有機炭化水素化合物残基を表し、

R₂は置換基を表し、nは3～6であり、mは0～3である。各R₁は同じでも異なってもよく、mが2以上のとき各R₂は同じでも異なってもよい。

本発明に係る前記一般式〔M-1〕

一般式〔M-1〕



で表されるマゼンタカブラーにおいて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

またRは水素原子又は置換基を表す。

Rで表されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表されるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記Rで表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで表されるアルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表されるシクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

Rで表されるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、

アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

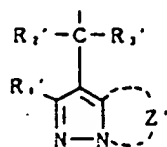
フレイド基としてはアルキルフレイド基、アリールフレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-

メチル-ピシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの表す発色現像主薬の酸化物との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、弗素原子等)及びアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R₁'は前記Rと同義であり、Z'は前記Zと同義であり、R₁'及びR₃'は水素原子、アリール

ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-アトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

複素環チオ基としては、5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシー1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ〔3.3〕ヘプタン-1-イル等；

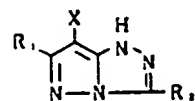
有機炭化水素化合物残基としてはピシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3.3.1.1'¹〕デカン-1-イル、7,7-ジ

塩、アルキル基又は複素環基を及す。)等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

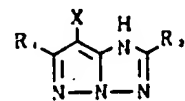
またZ又はZ'により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記Rについて述べたものが挙げられる。

一般式〔M-I〕で表されるものは更に具体的に例えば下記一般式〔M-II〕～〔M-VI〕により表される。

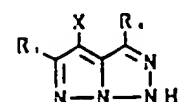
一般式〔M-II〕



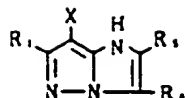
一般式〔M-III〕



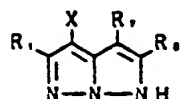
一般式〔M-IV〕



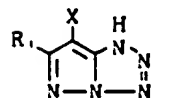
一般式 (M-V)



一般式 (M-IV)



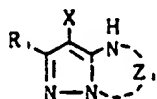
一般式 (M-VI)



前記一般式 (M-II) ~ (M-VI) において、 R_1 、 R_2 及び X は前記 R 及び X と同様である。

又、一般式 (M-I) の中でも好ましいのは、下記一般式 (M-VII) で表されるものである。

一般式 (M-VII)



式中 R_1 、 X 及び Z は一般式 (M-I) における R 、 X 及び Z と同様である。

前記一般式 (M-II) ~ (M-VI) で表されるマゼンタブラーの中で特に好ましいものは一般式 (M-II) 及び (M-III) で表されるマゼ

更に (i) の中でも好ましいのは、 R_1 ~ R_{11} の中の2つがアルキル基であって、他の1つが水素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 (M-I) における Z により形成される環及び一般式 (M-VII) における Z により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式 (M-II) ~ (M-VI) における R_1 ~ R_2 としては下記一般式 (M-X) で表されるものが好ましい。

一般式 (M-X)



式中 R^1 はアルキレン基を、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R^1 で示されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直鎖、分岐を問わない。

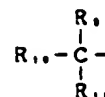
R^2 で示されるシクロアルキル基としては5~6員のもの好ましい。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

シタカブラーである。

前記置換基上の置換基 R 及び R_1 として最も好ましいのは、下記一般式 (M-IX) により表されるものである。

一般式 (M-IX)



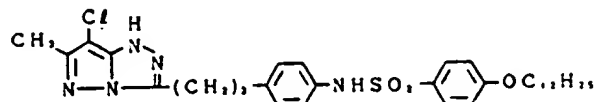
式中 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} はそれぞれ前記 R と同様である。

又、前記 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} の中の2つ例えば R_9 と R_{10} は結合して飽和又は不飽和の環 (例えばシクロアルカン、シクロアルケン、複素環) を形成してもよく、更に該環に R_{11} が結合して有機炭化水素化合物残基を構成してもよい。

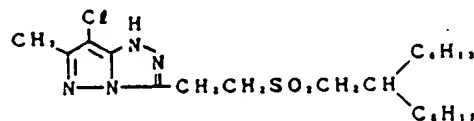
一般式 (M-IX) の中でも好ましいのは、

(i) R_9 ~ R_{11} の中の少なくとも2つがアルキル基の場合、(ii) R_9 ~ R_{11} の中の1つ例えば R_{11} が水素原子であって、他の2つ R_9 と R_{10} が結合して炭元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

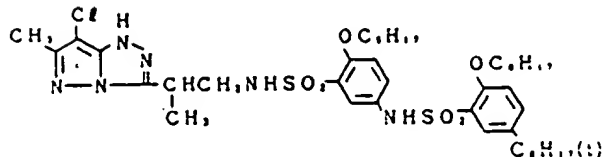
1



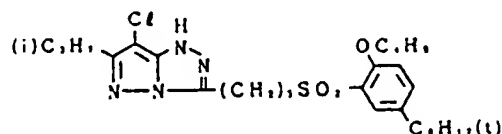
2

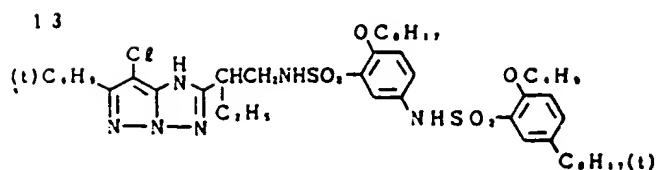
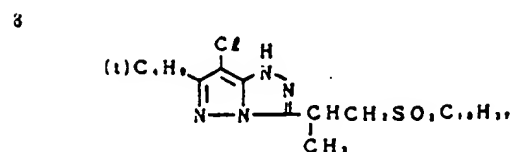
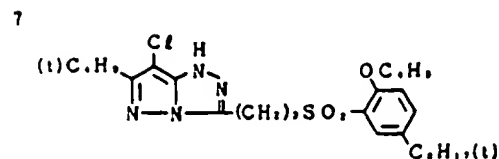
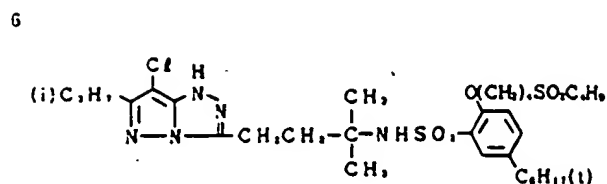
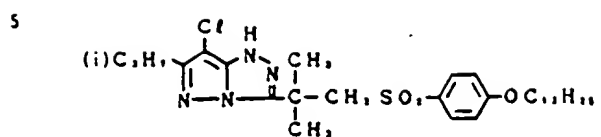


3



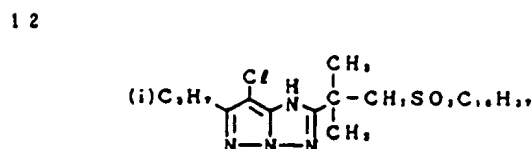
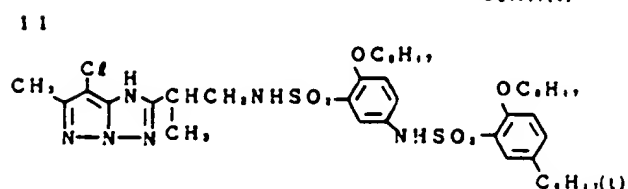
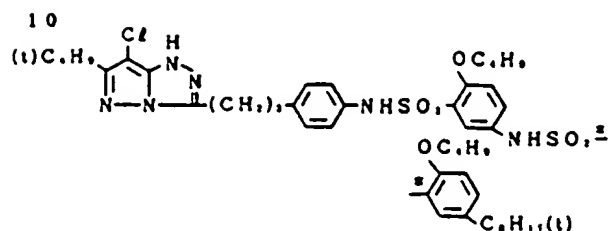
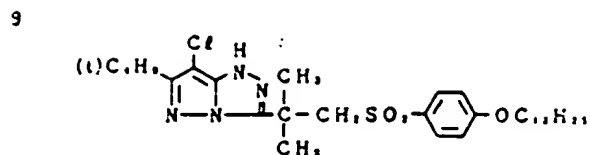
4





以上の本発明に係る化合物の代表的具体例の他に、本発明に係る化合物の具体例としては特開昭61-9791号明細書の第66頁～122頁に記載されている化合物の中で、No. 1～4, 6, 8～17, 19～24, 26～43, 45～59, 61～104, 106～121, 123～182, 184～223で示される化合物及び本出願人による昭和61年12月12日出願の特許願(1)(発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料)に記載の化合物を挙げることができる。

又、前記カプラーはジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ(Journal of the Chemical Society), パーキン(Perkin) I (1977), 2047～2052, 米国特許3,725,087号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-182548号、同59-171958号、同60-33552号、同60-43659号、同



60-172982号及び同60-190779号等を参考にして合成することができる。

本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル～1モル、好ましくは 1×10^{-3} モル～ 8×10^{-3} モルの範囲で用いることができる。

又本発明のカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することもできる。

次に一般式[1]で表される化合物について説明する。

一般式[1]において、R₁で表されるアルキル基は炭素数1～24の直鎖または分岐鎖のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、1-オクタノール基、ベンジル基等)が好ましい。

R₂で表されるシクロアルキル基は炭素数5～24のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R₃で表されるアルケニル基は炭素数3～24のアルケニル基(例えばアリル基、2,4-ペンタ

ジエニル基等)が好ましい。

R₁で表されるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁で表される複素環基としては例えばピリジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R₁で表される有機炭化水素基としては例えばビシクロ[2.2.1]ヘプテン基等が挙げられる。

R₁で表されるこれらの各基はさらに置換基を有するものも含む。

R₁として好ましいものはアルキル基である。

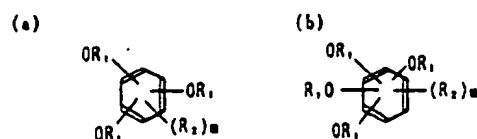
一般式[1]において、R₂で表されるベンゼン環に置換可能な基は、代表的なものとしてハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等)、スルファモイル

基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等)、アミノ基(置換アミノ基を含む)、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられるが、これらのうちR₂として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基である。

R₂で表される基はさらに置換基を有するものも含む。

nは好ましくは3~4であり、mは好ましくは0~2である。

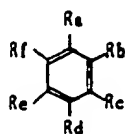
又、一般式[1]の中で好ましいものは、下記一般式(a)又は(b)で表されるものである。



以下に一般式[1]で表される化合物の代表例を示すがこれらに限定されるものではない。

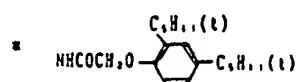
以下余白

(例示化合物)








| No. | Ra | Rb | Rc | Rd | Re | Rf |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----|
| 1 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H | H |
| 2 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H | H |
| 3 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H | H |
| 4 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | Cl | H | H |
| 5 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | SCN | H |
| 6 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | H |
| 7 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | NHCOC ₆ H ₅ | H |
| 8 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H | H |
| 9 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 10 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 11 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 12 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 13 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H | H |
| 14 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H | H |
| 15 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H | H |
| 16 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ | H |









| No. | Ra | Rb | Rc | Rd | Re | Rf |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----|
| 17 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H |
| 18 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | NHCO-C ₆ H ₄ - | H |
| 19 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | Cl | H |
| 20 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | Cl | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 21 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 22 | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 23 | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 24 | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 25 | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 26 | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 27 | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 28 | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 29 | OC ₂ H ₅ | Cl | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 30 | OC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 31 | OC ₂ H ₅ | = | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 32 | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 33 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H |



| No. | Ra | Rb | Rc | Rd | Re | Rf |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----|
| 34 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 35 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 36 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | H |
| 37 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| 38 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| 39 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| 40 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| 41 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| 42 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | SC ₂ H ₅ | H |
| 43 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | NHCOOC ₂ H ₅ | H |
| 44 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | C ₂ H ₅ | H |
| 45 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | Cl | H |
| 46 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 47 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 48 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 49 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | H |
| 50 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H |
| 51 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H |
| 52 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H |
| 53 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H |

| No. | Ra | Rb | Rc | Rd | Re | Rf |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--------------------------------|----|
| 54 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | H |
| 55 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ | OCH ₃ | H |
| 56 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | H |
| 57 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | NHCO-  | OCH ₃ | H |
| 58 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | NHCO-  | OCH ₃ | H |
| 59 | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | Cl | OCH ₃ | H |
| 60 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 61 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 62 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 63 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 64 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 65 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 66 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 67 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 68 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 69 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 70 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | Cl | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 71 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | NHCO-  | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 72 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | NHCO-  | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 73 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |

| No. | Ra | Rb | Rc | Rd | Re | Rf |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| 74 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 75 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 76 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 77 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H |
| 78 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 79 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 80 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 81 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 82 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | H |
| 83 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | Cl |
| 84 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ |
| 85 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | NHCO-  |
| 86 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ |
| 87 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 88 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 89 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 90 | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 91 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 92 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 93 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |

| No. | Ra | Rb | Rc | Rd | Re | Rf |
|-----|--|--|--|--|--|--------------------------------|
| 94 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ |
| 95 | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ (t) | H | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ (t) | H |
| 96 | OC ₂ H ₅ (t) | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ (t) | H | OCH ₃ | H |
| 97 | OCH ₃ | O-  | H | OCH ₃ | O-  | H |
| 98 | O-  | OCH ₃ | O-  | H | OCH ₃ | H |
| 99 | O-  | OCH ₃ | H | O-  | OCH ₃ | H |
| 100 | O-  | OCH ₃ | O-  | H | OCH ₃ | H |

以下に一般式〔1〕で表される化合物の代表的な合成例を示す。

合成例1 例示化合物(1)の合成

ヒログロール 12.6g、無水炭酸カリウム 45.5g
をジノチルホルムアミド 200ccに入れ、窒素雰囲気下80℃でベンチルブロマイド 50gを30分で滴下し、さらに4時間攪はんした。反応液を冷却後、酢酸エチルで抽出し、カラムクロマトグラフィーにより、精製を行い、無色の結晶30.2gを得た。

この物質をFDマスマスペクトログラフィー及び¹H-NMRで測定したところ例示化合物(1)と同一のもので

ある事が確認された。

合成例2 例示化合物(73)の合成

ベンタヒドロキシベンゼン 15.8g、無水炭酸カリウム 78.0gをジメチルホルムアミド 300ccに入れ窒素雰囲気下、80℃でブチルブロマイド 78.0gを30分で滴下し、さらに4時間攪はんした。反応液を冷却後、酢酸エチルで抽出し、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い無色の結晶 40.1gを得た。この物質をFDマスマスペクトル及びNMRで同定したところ、例示化合物(73)と同一のものである事が確認された。

他の例示化合物についても上記合成例を参考とし、又は市販品として購入する事により入手する事が出来る。

一般式〔I〕で示される化合物の本発明のマゼンタ色素顔料安定剤の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して5-300モル%が好ましく、より好ましくは10-200モル%である。又その添加場所は本発明のマゼンタカプラーと同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層

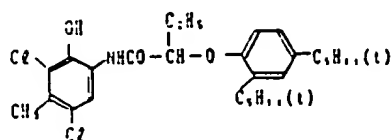
つまり、混合したカプラーを含むハロゲン化銀乳剤に、種々の段階の露光を与え、発色現像して得られる段階のDMとDNとの値を直交する2軸に

$$\log\left(1 - \frac{DM}{(DM)_{\max}}\right), \quad \log\left(1 - \frac{DN}{(DN)_{\max}}\right)$$

としてプロットして得られる直線の勾配からカップリング活性比RM/RNの値を求められる。

ここで一定のカプラーNを用いて、各種カプラーについて前記のようにしてRM/RNを求めれば、カップリングの反応速度の相対的な値、即ち相対カップリングの反応速度値が求められる。

本発明においては上記カプラーNとして下記のカプラーを用い、発色現像液として下記の液を用い、38℃、3分30秒現像した場合のRM/RNの値をいう。



に隣接する層中に用いてもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料がイエロー色素顔料像形成層を有する場合、該イエロー色素顔料像形成層に含有するイエローカプラーとしては、ビバリルアセトアニリド系カプラーが好ましく特に相対カップリング反応速度が0.5以上の高反応性イエローカプラーが好ましい。

カプラーのカップリング反応速度は相互に明確に分離し得る異なった色素を与える2種類のカプラーM及びNを混合してハロゲン化銀乳剤に添加して発色現像することによって得られる色像中のそれぞれの色素量を測定することによって相対的な値として決定出来る。

カプラーMの最高濃度を(DM)_{max}、中途段階での発色濃度をDM、またカプラーNについてのそれぞれ(DN)_{max}、DNとすれば、両カプラーの反応活性の比RM/RNは次の式で表される。

$$\frac{RM}{RN} = \frac{\log\left(1 - \frac{DM}{(DM)_{\max}}\right)}{\log\left(1 - \frac{DN}{(DN)_{\max}}\right)}$$

(発色現像液組成)

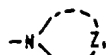
| | |
|---|-------|
| ベンジルアルコール | 15ml |
| エチレングリコール | 15ml |
| 亜硫酸カリウム | 2.0g |
| 臭化カリウム | 0.7g |
| 塩化ナトリウム | 0.2g |
| 炭酸カリウム | 30.0g |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 3.0g |
| ポリリン酸(TPPS) | 2.5g |
| 3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-アニリン硫酸塩 | 5.3g |
| 塩光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体) | 1.0g |
| 水酸化カリウム | 2.0g |

水を加えて全量を1ℓとし、pH10.20に調整する。

又イエローカプラーとしては、活性点に下記一般式〔Y-I〕または一般式〔Y-II〕で示される基を有するものが好ましく、さらに一般式〔Y-I〕のうち一般式〔Y-I'〕で示される基を有す

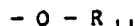
るものが特に好ましい。

一般式[Y-1]



式中、Zは4～7員環を形成し得る非金属原子群を表す。


一般式[Y-II]



式中、R₁はアリール基、要素環またはアシル基を表すが、アリール基が好ましい。

一般式[Y-1']

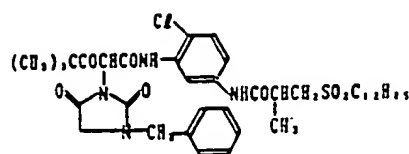


式中、Zは  と共に4員～6員環を形成し得る非金属原子群を表す。

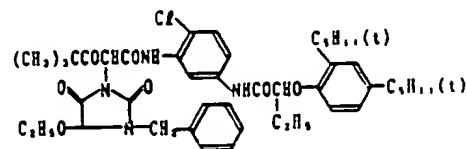
イエローカブラーの添加量は銀1セル当たり2×10⁻²～5×10⁻¹セルである。以下に本発明が好

ましく用いられるイエローカブラーの具体例を挙げる。

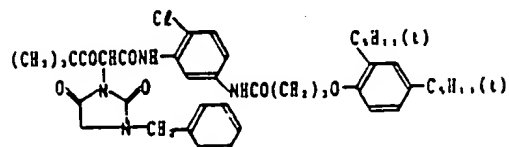
Y-1



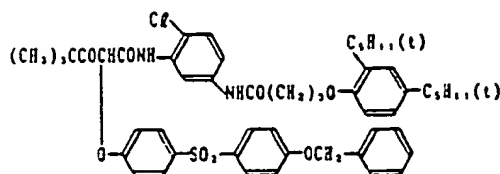
Y-2



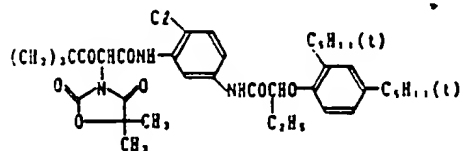
Y-3



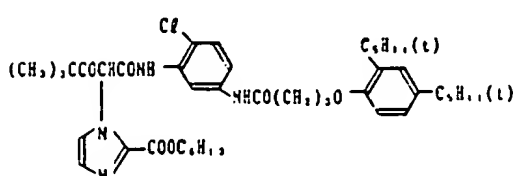
Y-4



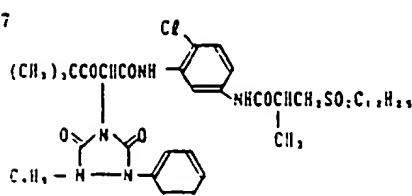
Y-5



Y-6



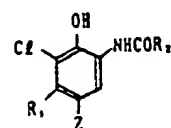
Y-7



その他の好ましいイエローカブラーの例としては特開昭61-249278号に記載のものが挙げられる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料がシアン色素現像形成層を有する場合、そのシアンカブラーとしては下記一般式[PC-1]で示されるものが好ましい。

一般式[PC-1]



(式中、Rは炭素原子数2～6のアルキル基を表す。R₁はバラスト基を表す。

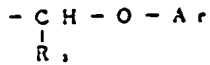
Zは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な原子もしくは基を表す。)

R₁で表されるアルキル基は直鎖でも分岐でも良く、置換基を有するものを包含する。

R₁で表されるバラスト基は、カブラーが適用される層からカブラーを実質的に忌避へは放出されないようにするのに十分なかさばりをカブラー分子に与えるところの大きさと形状を有する有機基

である。

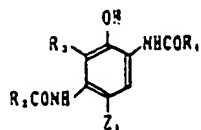
該バラスト基として好ましいものは下記一般式で表されるものである。



R₁は炭素原子数1から12のアルキル基を表わし、Arは、フェニル基等のアリール基を表し、このアリール基は置換基を有するものを包含する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料のシアン色素画像形成層には、更に下記一般式〔PC-Ⅱ〕で表されるシアンカプラーを併せて含有する事も好ましい。

一般式〔PC-Ⅱ〕



式中、R₁及びR₂はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、または複素環基を表す。R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表す。た

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性または難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカプラー、結合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶解剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防

だし、R₁とR₂が共同して環を形成してもよい。Z₁は水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱し得る基を表す。

次に好ましいシアンカプラーの具体例を示すがこれに限定されるものではない。

これらを含め、本発明において好ましく用いることの出来るシアンカプラーの具体例は特公昭49-11572号、特開昭61-3142号、同61-9852号、同61-9653号、同61-39045号、同61-50138号、同61-99141号、同61-105545号、特願昭61-21853号第28～35頁、特開昭60-225155号第7頁左下の欄～10頁右下の欄、特開昭60-222853号第8頁左上の欄～8頁右下の欄、特願昭61-249278号及び特開昭59-165335号第6頁左下の欄～9頁左上の欄に記載されている。

シアンカプラーは、通常ハロゲン化銀1モル当たり1×10⁻³モル～1モル、好ましくは1×10⁻³～3×10⁻¹モルの範囲で用いる事ができる。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常のハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。

止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するからしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジター、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色写真像を得るには、露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

次に好ましいシアンカプラーの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

以下、全白

第7項：保護膜

ゼラチンを9mg/dφの塗布付量となる様に塗
設した。

なお、第1～7項における(★)は表-1に示
す。

使用したハロゲン化銀乳剤E#.A～E#.Fは以
下のとおりである。

| 感光度 | ハロゲン化銀乳剤 | | | | |
|----------------------|----------|------|----------------|------------|------------|
| | 名 称 | 粒 子 | 塩化銀比率 (モル%) | 粒径 (μm) | 増・感 色 剤 |
| 第1項 増感光性塩 化銀乳剤 | E#.A | EM-1 | 100 | 0.8 | D-1 |
| | E#.B | EM-3 | 20 | 0.8 | D-1 |
| 第3項 増感光性塩 化銀乳剤 | E#.C | EM-2 | 100 | 0.4 | D-2 |
| | E#.D | EM-4 | 20 | 0.4 | D-2 |
| 第5項 増感光性塩 化銀乳剤 | E#.E | EM-2 | 100 | 0.4 | D-3 |
| | E#.F | EM-4 | 20 | 0.4 | D-3 |

平均粒径 0.8μm で臭化銀80モル%を含む14
面体塩臭化銀粒子からなる単分散乳剤であった。

EM-4

EM-3と同様な方法で平均粒径 0.4μm の臭
化銀含有率80モル%の14面体塩臭化銀粒子か
らなる単分散乳剤を得た。

次にEM-1、EM-2、EM-3およびEM
-4に対して、下記条件にて化学増感を行い、ハ
ロゲン化銀乳剤E#.A、E#.B、E#.Cおよび
E#.Dを作製した。

増感剤：チオ硫酸ナトリウム

2.5mg/モルAgX

塩化金酸：5×10⁻³モル/モルAgX

増感色素：D-1、2、3

各 100mg/モルAgX

化合物[S]：1.5×10⁻³モル/モルAgX

温 度：60℃

時 間：60分

以下余白

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

EM-1

硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液をダブル
ジェット法により、不活性ゼラチン水溶液中に混
拌しながら添加混合した。このとき温度は60℃、
pH = 3.0、pAg = 7.8に保たれるようコント
ロールした。次いで常法により脱塩を行ないEM
-1を得た。EM-1は平均粒径 0.8μm の立方
体単分散塩化銀乳剤であった。

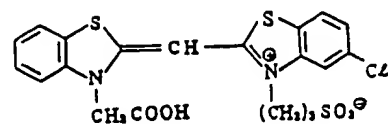
EM-2

EM-1と同様な方法で平均粒径 0.4μm の立
方体単分散乳剤を得た。

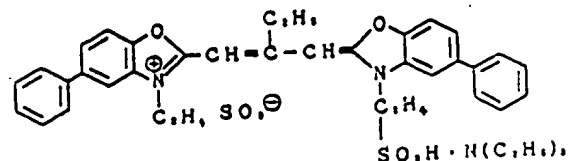
EM-3

硝酸銀水溶液とハライド水溶液（臭化カリウム
と塩化ナトリウムの混合水溶液）をダブルジェッ
ト法により、不活性ゼラチン水溶液中に添加、混
合した。このとき温度60℃、pH = 3.0、
pAg = 7.8に保つように特開昭59-45437号に記
載の方法に準じてコントロールした。次いで常法
により脱塩を行い、EM-3を得た。EM-3は

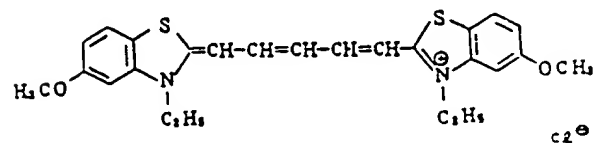
[D-1]



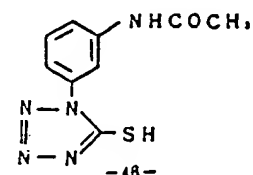
[D-2]



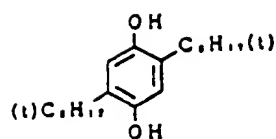
[D-3]



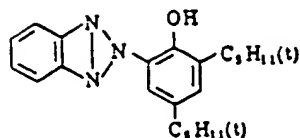
[S]



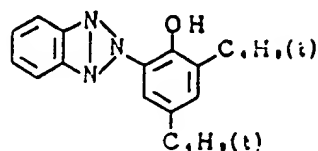
[HQ-4]



[UV-1]



[UV-2]



[DNP] ジノニルフタレート

[DOP] ジオクチルフタレート

前記のごとくして得た試料を常法に従って透光計（小西六写真工業製、KS-7型）を用いてウェッジ露光を行い、下記の処理工程Aまたは処理工程Bにより処理を行った。

[処理工程・A]

| | 温度 | 時間 |
|------|-----------|-----|
| 発色現像 | 34.7±0.3℃ | 50秒 |
| 漂白定着 | 34.7±0.5℃ | 50秒 |
| 安定化 | 30～34℃ | 90秒 |
| 乾燥 | 60～64℃ | 60秒 |

[発色現像液]

| | |
|-------------------|------|
| 純水 | 800g |
| エチレングリコール | 10g |
| N-エチル-N-β-メタンスルホン | 10g |
| 炭酸カリウム | 2g |
| N-エチル-N-β-メタンスルホン | |
| アミドエチル-3-メチル-4-アミ | |
| ノアニリン硫酸塩 | 5g |
| テトラボリンリン酸ナトリウム | 2g |
| 炭酸カリウム | 30g |

蛍光増白剤（4,4'-ジアミノ
スチルベンジスルホン酸誘導体） 1g
純水を加えて全量を1ℓとし、pH10.08に調
整する

(漂白定着液)

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄
アンモニウム2水塩 60g
エチレンジアミンテトラ酢酸 3g
チオ硫酸アンモニウム（70%溶液） 100g
亜硫酸アンモニウム（40%溶液） 27.5g
炭酸カリウムまたは水酢酸で pH 7.1に調整し
水を加えて全量を1ℓとする。

(安定化液)

5-クロロ-2-メチル-4-
イソチアゾリン-3-オン 1g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-
ジホスホン酸 2g
水を加えて1ℓとし、硫酸又は水酸化カリウム
にて pHを 7.0に調整する。

[処理工程・B]

| | | |
|------|-------|-------|
| 発色現像 | 3分30秒 | 温度33℃ |
| 漂白定着 | 1分30秒 | 温度33℃ |
| 水洗 | 3分 | 温度33℃ |

発色現像液処方

N-エチル-N-β-メタンスル
ホンアミドエチル-3-メチル-
4-アミノアニリン硫酸塩 4.9g
ヒドロキシルアミン硫酸塩 2.0g
炭酸カリウム 25.0g
臭化ナトリウム 0.6g
無水亜硫酸ナトリウム 2.0g
ベンジルアルコール 13g
ポリエチレングリコール

(平均重合度 400) 3.0g

水を加えて1ℓとし、水酸化ナトリウムで pH
10.0に調整する。

漂白定着液処方

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄
ナトリウム塩 5.0g
チオ硫酸アンモニウム 100g

重亜硫酸ナトリウム 10g
 ノタ重亜硫酸ナトリウム 3g
 水を加えて1ℓとし、アンモニア水でpH7.0に調整する。

表-1

| | 試料1 | 試料2 |
|----------|-------------------|-------------------|
| 第1層乳剤 | E ₀ 、A | E ₀ 、B |
| イエローカプラー | Y-1 | Y-1 |
| 第3層乳剤 | E ₀ 、C | E ₀ 、D |
| マゼンタカプラー | 4 | 4 |
| 式[1]の化合物 | 1 | 1 |
| 第5層乳剤 | E ₀ 、E | E ₀ 、F |
| シアンカプラー | C-1 | C-1 |
| モル数(☆) | 0.35 | 0.35 |
| 処理工程 | A | B |

(☆) ハロゲン化銀1モル当たりのシアンカプラーのモル数

各処理試料及び各試料から式[1]の化合物を除いた他は試料1及び2と同じにして作製した比較試料1及び2の処理試料をキセノンフェー

並びに同じくC-4(ハロゲン化銀1モル当たり0.10モル)及びC-5(ハロゲン化銀1モル当たり0.25モル)を併用した試料を作製し、実施例1と同じ耐光性試験をしたところ、いずれも125以上の耐光性が得られた。

実施例3

実施例1及び実施例2で用いた一般式[1]で示される化合物1の代わりに化合物2~100を用いた試料を作製し、実施例1と同じに耐光性試験をしたところ、いずれも125以上の耐光性を示した。尚実施例1~3においてマゼンタカプラー11~13を用いた試料は耐光性が130以上であった。

(発明の効果)

本発明によりマゼンタ色素画像の光に対する感度性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する事が出来た。

ドノーターに14日間照射した。

試料1及び2のマゼンタの初濃度1.0に対する色素残留濃度をそれぞれ比較試料1及び2の色素残留濃度を100として求めた結果、いずれも125以上の耐光性であった。

実施例2

試料1及び2のイエローカプラーY-1の代わりにY-2~Y-7を用いた他は、試料1及び2と同じようにして作製した試料、試料1及び2のマゼンタカプラー4の代わりにマゼンタカプラー1~3、5~13を用いた他は試料1及び2と同じにして作製した試料、試料1及び2のシアンカプラーC-1の代わりにC-2~C-4を用いた他は試料1及び2と同じにして作製した試料、試料1及び2において単用したシアンカプラーC-1の代わりにC-1(ハロゲン化銀1モル当たり0.25モル)及びC-5(ハロゲン化銀1モル当たり0.10モル)を併用した試料、同じくC-2(ハロゲン化銀1モル当たり0.25モル)及びC-6(ハロゲン化銀1モル当たり0.10モル)を併用した試料、